

POWERED BY Dialog

JP2003-37302

Manufacture of thermoelectric material for thermoelectric generation involves heating foil of specific composition in reducing-gas or inert-gas atmosphere and then solidification-molding and pressurizing obtained mold

Patent Assignee: YAMAHA CORP

Inventors: HAYASHI T; HORIO Y; SUZUKI J; YAMASHITA H

Patent Family (1 patent, 1 country)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 2003037302	A	20030207	JP 2001222029	A	20010723	200322	B

Priority Application Number (Number Kind Date): JP 2001222029 A 20010723

Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
JP 2003037302	A	JA	14	15	

Alerting Abstract: JP A

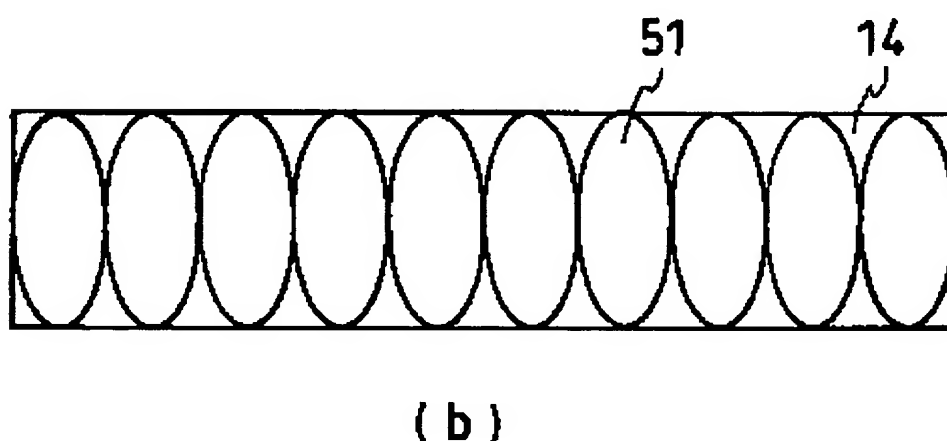
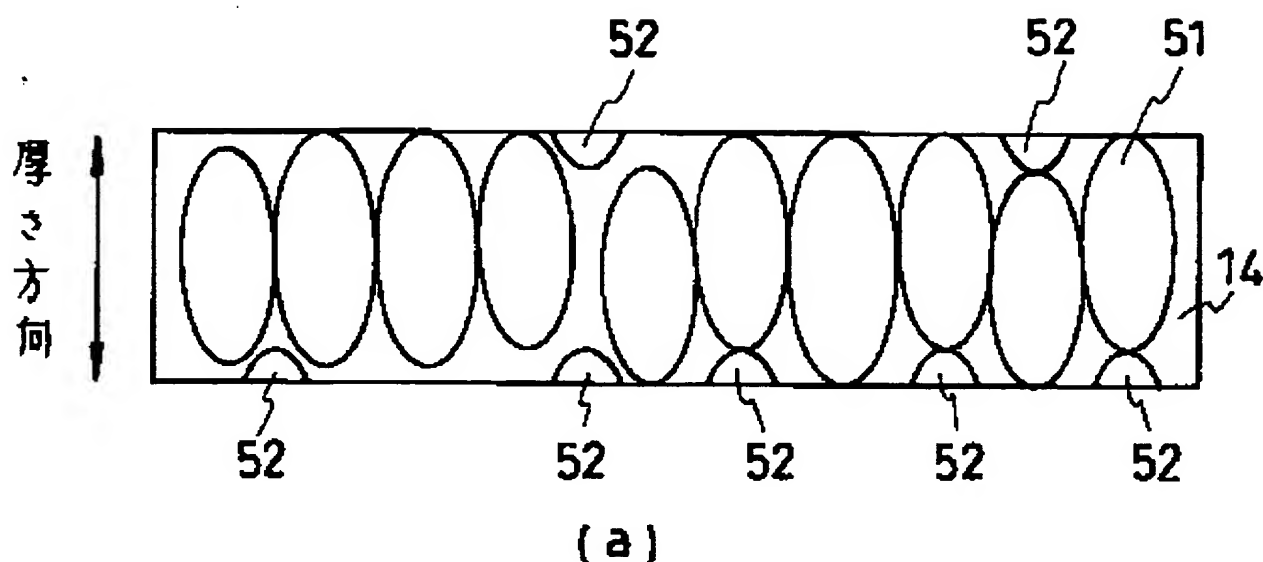
NOVELTY - A foil containing bismuth and/or antimony and tellurium and/or selenium is formed by melt quenching. The foil is heated in reducing-gas or inert-gas atmosphere and then laminated and pressurized in the thickness direction to obtain a solid mold. The solid mold is pressurized in the perpendicular direction with respect to the thickness direction of the foil and a thermoelectric material is produced.

USE - For thermoelectric generation and thermoelectric cooling.

ADVANTAGE - The manufacturing method reduces the power consumption and maintains high performance index at high temperature. The method provides high orientation of crystal grains and reduces the specific resistance. Hence high performance index is maintained even at high temperature. The thermoelectric material having improved degree of sintering and mechanical strength is obtained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS - The figure shows the sectional drawing of rapid quenching thin strip before and after heat processing. (Drawing includes non-English language text).

Main Drawing Sheet(s) or Clipped Structure(s)



International Classification (Main): H01L-035/34 **(Additional/Secondary):** B22F-003/14, B22F-003/15, B22F-003/17, B22F-003/24, B22F-009/08, H01L-035/16

Original Publication Data by Authority

Japan

Publication Number: JP 2003037302 A (Update 200322 B)

Publication Date: 20030207

****METHOD FOR MANUFACTURING THERMOELECTRIC MATERIAL****

Assignee: YAMAHA CORP (NIHG)

Inventor: HORIO YUUMA YAMASHITA HIROYUKI HAYASHI TAKAHIRO SUZUKI JUNYA

Language: JA (14 pages, 15 drawings)

Application: JP 2001222029 A 20010723 (Local application)

Original IPC: H01L-35/34(A) B22F-3/14(B) B22F-3/15(B) B22F-3/17(B) B22F-3/24(B) B22F-9/08(B) H01L-35/16(B)

Current IPC: H01L-35/34(A) B22F-3/14(B) B22F-3/15(B) B22F-3/17(B) B22F-3/24(B) B22F-9/08(B) H01L-35/16(B)

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 13142900

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

特開2003-37302

(11) 特許出願公開番号

特開2003-37302

(P 2 0 0 3 - 3 7 3 0 2 A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コード (参考)
H01L 35/34		H01L 35/34	4K017
B22F 3/14		B22F 3/14	D 4K018
3/15		3/15	M
3/17		3/17	C
3/24		3/24	F

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-222029 (P 2001-222029)

(22) 出願日 平成13年7月23日(2001.7.23)

(71) 出願人 000004075

ヤマハ株式会社

静岡県浜松市中沢町10番1号

(72) 発明者 堀尾 裕磨

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(72) 発明者 山下 博之

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(74) 代理人 100090158

弁理士 藤巻 正憲

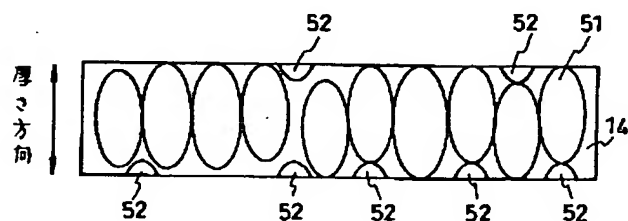
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電材料の製造方法

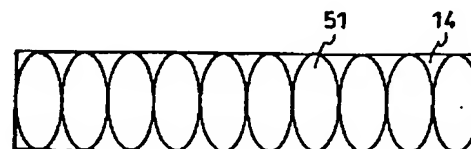
(57) 【要約】

【課題】 高い性能指数を維持したまま高温下での消費電力を低減することができる熱電材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 液体急冷法により急冷されて得られた急冷薄帯14を水素ガス中又はArガス中で熱処理(水素還元処理又はアニール処理)する。熱処理前、即ち急冷凝固ままの組織では、厚さ方向に延びる結晶粒51の他に急冷薄帯14の表面に多量のチル晶52が存在している。これに対し、熱処理を施すことにより、チル晶52が消失する。また、熱処理中には、急冷薄帯14中のT e原子及びS e原子が粒界拡散によりその表面に偏析するようになる。



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素並びにTe及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素からなる組成を有する箔を液体急冷法により作製する工程と、前記箔を還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で熱処理する工程と、前記箔を積層してその厚さ方向に加圧することにより固化成形する第1の成形工程と、前記固化成形により得られた固化成形体を前記箔の厚さ方向に対して垂直な方向に加圧する第2の成形工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項2】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素並びにTe及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素からなる組成を有する箔を液体急冷法により作製する工程と、前記箔を還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で熱処理する工程と、前記箔を積層してその厚さ方向に加圧することにより固化成形する工程と、前記固化成形により得られた固化成形体に前記箔の厚さ方向に対して垂直な方向を加圧方向とするすえ込み鍛造を行う工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項3】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素並びにTe及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素からなる組成を有する箔を液体急冷法により作製する工程と、前記箔を還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で熱処理する工程と、前記箔を積層してその厚さ方向に加圧することにより固化成形する工程と、前記固化成形により得られた固化成形体に前記箔の厚さ方向に対して垂直な方向を圧下方向とする圧延を行う工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項4】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素並びにTe及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素からなる組成を有する箔を液体急冷法により作製する工程と、前記箔を還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で熱処理する工程と、前記箔を積層してその厚さ方向に加圧することにより固化成形する工程と、前記固化成形により得られた固化成形体に熱間静水圧加圧を行う工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱電発電及び熱電冷却等に応用される熱電材料の製造方法に関し、特に、高温下での性能指数を向上させることができる熱電材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱電材料として、一方向凝固材と焼結材とがある。一方向凝固材は、以下のようにして作製される。図13(a)乃至(c)は従来の一方向凝固材の作

製方法を工程順に示す模式図である。

【0003】 先ず、図13(a)に示すように、石英管102内に原料101を挿入し、石英管102の端部を溶断して原料101を石英管102内に封入する。その後、図13(b)に示すように、石英管102を管状炉103内に入れて原料101を溶解し、スタンド104に回転可能に支持された管状炉103を揺動して原料融液を攪拌する。次いで、図13(c)に示すように、管状炉103内に温度勾配を付け、結晶方位を配向させつつ融液を凝固させる。これにより、凝固組織が一方向に延びた一方向凝固材が得られる。

【0004】 また、焼結材は、凝固した材料を粉砕し、ホットプレス等により固化成形する。この場合に、ホットプレスの圧力方向と垂直の方向に低抵抗の結晶方位(a軸)が成長するため、このa軸方向に電流を流すように、電極付けして熱電素子及びこの複数の熱電素子からなる熱電モジュールを組み立てる。

【0005】 図14は固化成形される熱電材料の結晶粒とホットプレス方向を示す模式図である。熱電材料1はホットプレスにより固化成形された場合、ホットプレスの方向に直交する方向に結晶粒2の結晶構造のa軸側が成長し、ホットプレスの方向に平行な方向に結晶粒2の結晶構造のc軸側が成長する。熱電材料は一般的に、構造上異方性を有しているため、図14に示すように、ホットプレスによって、結晶粒2のc軸方向よりもa軸方向に成長が進行する。これにより、この結晶粒2の粒径は数mm程度まで成長し、アスペクト比は5以上になる。このような熱電材料の製造方法は、例えば特開2000-232243号公報に記載されている。

【0006】 なお、このような熱電材料の結晶構造は、図15に示すように、六方晶であると考えられる。この図15において、ハッチングにて示した六角形の面がC面である。

【0007】 これに対し、特開2001-53344号公報には、熱電性能のより一層の向上を目的として積層方向に対して直交する方向から積層体を加圧する方法が記載されている。

【0008】 また、特開平10-178218号公報及び特開平11-261119号公報には、インゴットを粉砕して得られた粉末を焼結し、その後その焼結体にすえ込み鍛造を行う方法が記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述の従来の熱電材料のうち一方向凝固材は、結晶粒径が数mm以上になり、へき開性があるため、機械的な衝撃に対して脆いという欠点がある。また、従来の熱電材料は、熱伝導率が高い。熱電材料の性能指数Zは、そのゼーベック係数を α ($\mu \cdot V/K$)、比抵抗を ρ ($\Omega \cdot m$)、熱伝導率を κ ($W/m \cdot K$)としたとき、下記数式1に示すように表される。

【0010】

【数1】 $Z = \alpha^2 / (\rho \times \kappa)$

【0011】この数式1から明らかなように、熱伝導率 κ が高いと、性能指数 Z が低くなる。従って、熱伝導率 κ が高い場合は、性能の向上に限界がある。

【0012】また、従来の焼結法による熱電材料は、粉末の大きさが結晶粒の大きさに等しい。一般的に、結晶粒の粒径が大きくなるほど熱伝導率 κ は大きくなると共に、比抵抗 ρ は小さくなり、粒径が小さくなるほど熱伝導率 κ が小さくなると共に、比抵抗 ρ は大きくなる。しかし、粒径の影響は熱伝導率よりも比抵抗の方が小さいため、熱伝導率 κ を小さくするために、結晶粒を微細化することが性能指数 Z の向上のために有効であるが、従来、粉末粒径と結晶粒径とが同一であるので、結晶粒の微細化には限界がある。しかも、粉碎時に、粉末表面の酸化及び不純物の混入があり、これにより、比抵抗が増大するため、性能指数が低下してしまう。

【0013】また、特開2001-53344号公報に記載された製造方法では、焼結時の変形抵抗が大きい等の理由により焼結性が低いと共に、結晶粒の配向性も十分なものではないという問題点がある。

【0014】更に、すえ込み鍛造を行う製造方法においては、インゴットを粉碎して得られた粉末をそのまま焼結しているため、粉末内部の配向性が低い。このため、固化成形体の配向性が低く熱電性能も十分ではない。

【0015】更にまた、特開2000-232243号公報に記載の熱電材料の熱電性能に関しては、性能指数 Z 自体は良好であるが、熱の影響を受けやすい比抵抗 ρ が比較的高いため、高温での使用に制限がある。即ち、温度の上昇に連れて比抵抗 ρ が上昇するため、ジュール発熱が大きくなる。また、熱電素子の使用メーカにおいては、その駆動電流が定められている。従って、熱電素子（ペルチェ素子）としての吸熱量が低下して消費電力が増加してしまう。このため、パッケージ内の温度が90℃に達するような高温環境下では、消費電力が高くなってしまふ。

【0016】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、高い性能指数を維持したまま高温下での消費電力を低減することができる熱電材料の製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熱電材料の製造方法は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素並びにTe及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素からなる組成を有する箔を液体急冷法により作製する工程と、前記箔を還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で熱処理する工程と、前記箔を積層してその厚さ方向に加圧することにより固化成形する工程と、前記固化成形により得られた固化成形体を前記箔の厚さ方向に対して垂直な方向に加圧する

か、前記固化成形体に前記箔の厚さ方向に対して垂直な方向を加圧方向とするすえ込み鍛造を行うか、前記固化成形体に前記箔の厚さ方向に対して垂直な方向を圧下方向とする圧延を行うか、又は前記固化成形体に熱間静水圧加圧を行う工程と、を有することを特徴とする。

【0018】本発明においては、箔の表面に、液体急冷法により作製された直後においては、箔の表面近傍にチル晶が多数存在しているが、その後の還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で熱処理によりそのチル晶が消失して、箔の厚さ方向に延びる結晶粒の配向性がより向上する。従って、その後の固化成形の工程及び加圧等の工程により、配向性が極めて高く比抵抗が低減された熱電材料が得られる。また、熱処理により、箔の表面近傍にTe原子及びSe原子が偏析し、その後の固化成形の際に箔間で拡散しやすくなるため、焼結性及び機械的強度が向上する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。液体急冷法により熱電材料の箔を製造することができ、この作製した箔はそれ自体が粉末のように微細である場合がある。このような微細でない場合は、得られた箔を粉碎し、粉末とする。このようにして、液体急冷法により得られた熱電材料の粉末は、その内部に高密度の歪み及び欠陥が導入されている。この急冷箔においては、水素ガスの還元雰囲気中で熱処理したり、ホットプレス又は押出成形等の固化成形したりする際に、歪み又は欠陥が核となって微細な再結晶粒が粉末（箔）の内部に析出する。この結晶粒の粒界（界面）は、粉碎粉末同士の界面に比べて不純物濃度が低いために、比抵抗（ ρ ）を低く保持したまま、粒界によるフォノン散乱を増加させて熱伝導率（ κ ）を低減することができる。これにより、性能指数（ Z ）を著しく向上させることができる。

【0020】更に、この急冷箔中の歪みを利用した結晶は、固化成形時に加圧方向と平行の方向に長軸が偏倚し、加圧方向と垂直の方向に短軸が偏倚して、アスペクト比が大きな結晶粒として成長し、又は再結晶する特徴を有する。この場合に、長軸方向の比抵抗（ ρ ）値が短軸方向の比抵抗（ ρ ）値よりも著しく低下するため、この方向の性能指数が高くなる。また、押圧方向に平行にC面を揃えると、更に比抵抗 ρ が低下し、性能指数 Z が高くなる。従って、熱電変換素子として、熱電モジュールに組み立てる際には、最初の固化成形（1次固化成形）時の加圧方向と平行の方向、即ち長軸方向に電流が流れるように電極を取り付けることが必要である。

【0021】本実施例においては、Bi、Sb及びTeからなる組成物にTeを添加して製造された熱電材料を使用しているが、他の種々の組成を有する熱電材料を使用しても、同様の効果を得ることができる。例えば、本発明において、熱電材料としては、Bi及びSbのいず

れか一方又は両方と、T e 及び S e のいずれか一方又は両方とからなるものを使用することができる。また、熱電材料としては、前記組成の他に、I、C l、H g、B r、A g 及び C u からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素が添加されているものも使用することができる。

【0022】次に、本発明の実施例に係る熱電材料の製造方法について説明する。図 1 は本発明の実施例に係る熱電材料の製造方法を示すフローチャートである。

【0023】本実施例においては、先ず、原料である B i、S b、T e 及び S e の秤量を行い（ステップ S 1）、図 2（a）に示すように、この原料 4 1 をアンブル 4 2 に挿入する（ステップ S 2）。なお、この封入に際しては、原料 4 1 をアンブル 4 2 内に入れた後、アンブル 4 2 内を真空引きし、その内部が真空となったままか、又は不活性ガスを導入した状態として、図 2（b）に示すように、アンブル 4 2 の口を封じ切る。その後、図 2（c）に示すように、アンブル 4 2 を 6 0 0 乃至 7 0 0 ℃ の管状炉 4 3 内に入れて原料 4 1 を溶解し、管状炉 4 3 をスタンド 4 4 に回転可能に支持させてゆりかごのように揺動して原料融液を攪拌する。次いで、融液を冷却して凝固させる。このようにして、インゴットを製作する（ステップ S 3）。

【0024】図 3 は液体急冷法により熱電材料の粉末を製造する方法を示す図である。銅製ロール 1 2 を回転させつつ、その頂部 1 5 に、先端にスリット又は複数の孔からなる射出口が設けられた石英ノズル 1 1 内に貯留した熱電材料の溶湯 1 3 を A r ガスにより加圧して供給する。これにより、溶湯 1 3 が銅製ロール 1 2 に接触して急冷され、急冷薄帯 1 4 となってロール 1 2 の回転により送り出される（ステップ S 4）。

【0025】図 4 は急冷薄片における結晶粒の成長方向を示す模式図である。冷却ロール 3 0 の表面に急冷薄片 3 1 が形成され、結晶がロール表面から遠ざかる方向（箔の厚さ方向）に成長し、この方向に長軸 D を有し、ロール表面に平行の方向に短軸 d を有する結晶構造 3 2 が得られる。急冷薄片 3 1 内における結晶の形状及び配向に関しては、元々長軸 D の方向と C 面とが平行になっている。そして、この急冷薄片 3 1 に対し、図 5 に示すように、長軸に平行の方向に応力を印加すると、六方晶であって、その C 面が押圧方向に平行の結晶構造 3 3 が得られる。

【0026】図 3 のような液体急冷法（単ロール法）の場合を例にとると、熱電材料の溶湯が冷却ロールの表面で冷却され、急冷薄帯が形成されるとき、溶湯は冷却ロールの表面側の部分が先ず冷却され、その後順次冷却ロールから離れる部分が冷却されていく。従って、ロール表面側が低温でそれから離れるに従って高温になる温度勾配が生じる。このため、結晶粒はロール方面から遠ざかる方向に成長し、この方向に長軸 D を有し、ロール表

面に平行の方向に短軸 d を有するアスペクト比の大きな結晶粒となる。急冷薄帯 1 4 中にはこのような厚さ方向と平行に長軸が有する結晶粒が多数並ぶ。つまり、各結晶粒の C 面が急冷薄帯 1 4 の厚さ方向に平行になっており、急冷薄帯 1 4 の厚さ方向はこの材料における低抵抗の方向となっている。

【0027】更に、この急冷時の溶湯の温度を制御すると、熱電材料の結晶方位を制御することができ、図 5 のように急冷薄片 3 1 の厚さ方向と平行に六方晶の C 面も整列する。

【0028】次に、図 3 に示す液体急冷法により急冷されて得られた急冷薄帯 1 4 を水素ガス中又は A r ガス中で熱処理（水素還元処理又はアニール処理：ステップ S 5）する。この熱処理条件は、例えば、温度が 4 0 0 ℃ で、時間が 8 時間である。図 6（a）は熱処理前の急冷薄帯 1 4 の組織を示す断面図、（b）は熱処理後の急冷薄帯 1 4 の組織を示す断面図である。図 6（a）に示すように、熱処理前、即ち急冷凝固ままの組織では、厚さ方向に延びる結晶粒 5 1 の他に急冷薄帯 1 4 の表面に多量のチル晶 5 2 が存在している。これに対し、熱処理を施すことにより、図 6（b）に示すように、チル晶 5 2 が消失する。また、熱処理中には、急冷薄帯 1 4 中の T e 原子及び S e 原子が粒界拡散によりその表面に偏析するようになる。

【0029】その後、薄帯 1 4 を必要に応じて粉碎し、分級して粒度を揃える。そして、適度な粒度範囲の薄帯（箔）1 4 を角柱状の型（図示せず）内に積層しながら装入し、加熱した熱間で側面を拘束した状態で軸方向に圧力 P を印加し、ホットプレスする。これにより、図 7 に示すように、プレス方向（押圧方向）に長軸が揃い、押圧方向に直交する方向に短軸が揃った結晶粒を有する結晶組織の角柱状の固化成形体 6 1 が得られる（1 次固化成形）される（ステップ S 6）。

【0030】液体急冷法により製造した急冷薄片には歪み及び欠陥が導入されている。急冷薄片を粉碎し、又は粉碎せずにホットプレス等によって固化成形する際、結晶粒の粒成長が起こるか、又はこの歪み又は欠陥が核となって再結晶粒が析出する。この再結晶粒は、固化成形時のプレス方向と平行の方向に長軸を有し、プレス方向と垂直の方向に短軸を有するアスペクト比の大きな結晶粒とすることができる。

【0031】従って、急冷薄片（粉）を固化成形する際、急冷薄帯の厚さ方向と平行方向に、即ち急冷薄帯中の結晶粒の長軸と平行の方向に押圧し、固化成形時に生成する再結晶粒も長軸が押圧方向に揃うようにすると、結果として、結晶粒の長軸方向が押圧方向に平行の方向に揃った結晶組織を有する固化成形体が得られる。

【0032】また、本実施例においては、前述のように、熱処理により急冷薄帯 1 4 の表面に T e 原子及び S e 原子が偏析しているので、急冷薄帯 1 4 間でこれらの

原子が互いに拡散し合いやすく、固化成形されやすい。

【0033】その後、固化成形体に対して、側面プレス（ステップS7a）、すえ込み鍛造（ステップS7b）、圧延加工（ステップS7c）又は熱間静水圧加圧（ステップS7d）を行う。

【0034】図8は側面プレスの方法を示す模式図である。側面プレスを行う際には、1次固化成形の際のホットプレスの押圧方向に垂直な1方向又は2方向から固化成形体61を温間又は熱間で加圧する。例えば、図8において、ポットプレス時の圧力をP1で表すと、P2及び／又はP3で表す圧力を固化成形体に印加する。

【0035】図9はすえ込み鍛造の方法を示す模式図である。すえ込み鍛造を行う際には、まず、図9（a）に示すように、固化成形体61を90°回転させてポットプレスの押圧方向を水平方向とし、図9（b）に示すように、これを上下方向から平金敷62で挟み込み、圧力（P4）をかける。この結果、図9（c）に示すように、各結晶粒はホットプレスの押圧方向により一層伸びて配向性が向上する。なお、圧力は、例えば0.5乃至2.0t/cm²であり、そのときの固化成形体61の温度は、例えば350乃至500℃に保持する。

【0036】図10は圧延加工の一例としてシース圧延の方法を示す模式図である。シース圧延では、まず、図10（a）に示すように、固化成形体61を例えば純アルミニウム製のケース63に挿入し、その内部の真空度を約1.3332Pa（10⁻²Torr）以上としてケース63の口の部分（二点鎖線で示す）を電子ビーム溶接して内部を外部から遮断する。次いで、図10

（b）に示すように、ケース63をヒータ65が設けられた炉64の中に挿入し、350乃至500℃で10乃至40分間保持する。その後、図10（c）に示すように、ホットプレス時の押圧方向と圧下力の作用方向とが互いに直交するようにして、圧延ロール66間を通過させることにより、固化成形体61をケース63ごと圧延する。なお、このときの圧延ロール66の表面温度は、固化成形体61の温度低下を抑制するために100℃以上であることが好ましい。

【0037】図11は圧延加工の他の一例としてダイレクト圧延の方法を示す模式図である。ダイレクト圧延（バック圧延）では、図11（a）に示すように、固化成形体61を例えばアルミニウム箔67で包み込んで、包装体70を作製する。次いで、図11（b）に示すように、ヒータ69及び圧延ロール66が設けられた真空チャンバ68内で包装体70を圧延する。この圧延時には、例えば、真空チャンバ68内を真空状態とすると共に、ヒータ69により包装体70を350乃至550℃まで加熱した上で、包装体70を、ホットプレス時の押圧方向と圧下力の作用方向とが互いに直交するようにして、圧延ロール66間を通過させる。

【0038】なお、固化成形体の圧延方法は、これらの

シース圧延又はダイレクト圧延に限定されるものではなく、例えば固化成形体をそのまま圧延してもよい。但し、クラックの発生の防止及び均質化等の観点からは、シース圧延又はダイレクト圧延が好ましい。

【0039】図12は熱間静水圧加圧の方法を示す模式図である。熱間静水圧加圧（Hot Isostatic Press：HIP）では、例えば純アルミニウム製のケース71内に固化成形体61を挿入し、ケース71内を脱気した後封止する。そして、図12（a）に示すように、ケース71を圧力容器73内に配置する。圧力容器73内には、ケース71の配置位置を取り囲むようにしてヒータ72が設けられ、圧力容器73には、バルブ74が設けられた配管75が連結されている。ケース71を圧力容器73内に配置した後、ヒータ72でケース71内を加熱しながら、バルブ74を開き、配管75を介して例えばArガスを圧力容器73内に導入する。この結果、図12（b）に示すように、ケース71内の固化成形体61が圧力（P5）により等方的に押圧される。なお、熱間静水圧加圧による加工を行う場合には、1次固化成形は低温度かつ低圧で行うことが好ましく、例えば室温で行うことができる。

【0040】なお、側面プレス、すえ込み鍛造、圧延加工及び熱間静水圧加圧のいずれの加工方法においても、そのときの雰囲気は、真空度を約1.3332Pa（10⁻²Torr）以上にした後、Ar置換することにより、酸素濃度を7000ppm以下としたものであることが好ましい。

【0041】このようにして製造された熱電材料は、結晶粒の長軸方向即ちホットプレスの押圧方向の比抵抗（ρ）が短軸方向の比抵抗（ρ）よりも著しく低下するため、押圧方向の性能指数（Z）が高くなる。また、結晶のC面も押圧方向に揃っているため、更に比抵抗（ρ）が低下し、性能指数（Z）が高くなる。

【0042】更に、本実施例においては、熱処理により急冷薄帯14中のチル晶を消失させているので、その結果得られた熱電材料の焼結性が高く機械的強度に優れると共に、配向性がより一層向上する。即ち、従来のように熱処理を行わない場合には、急冷薄帯の表面に存在するチル晶がその後のホットプレス時に不規則に成長する。実際に、このような方法で製造した熱電材料の組織を観察すると、急冷薄帯の界面に、配向性が高い結晶粒ではなく、チル晶の成長により得られた結晶粒が存在し、結晶粒の配向が乱れている。このため、この領域が焼結時の変形抵抗となり、焼結性が低くなっている。これに対し、本実施例のように、熱処理を行うと、急冷時の歪みが緩和されると共に、チル晶が消失し、焼結（ホットプレス）時の変形抵抗が著しく緩和され、焼結性が向上する。また、チル晶の成長もあり得ないので、高い配向性が得られる。更に、前述のように、熱処理時のT_e原子及びS_e原子の拡散によっても焼結性が向上す

る。

【0043】更にまた、配向性がより一層向上するため、ホットプレスの押圧方向の比抵抗 (ρ) がより一層低下する。前述のように、比抵抗 (ρ) は温度の影響を受けやすいが、この値が低下することにより、仮に熱電材料の使用温度が90℃程度となっても、高い性能指数 (Z) が得られる。

【0044】熱電素子として熱電モジュールに組み立てる際には、押圧方向即ち結晶粒の長軸方向に電流が流れるように電極を取り付ければよい。

【0045】次に、種々の条件で熱電材料を作製し、その熱電特性を求めた結果について説明する。先ず、種々の組成を有する熱電材料を製造し、最初のホットプレス（1次固化成形）時の押圧方向に平行の方向について、比抵抗 ρ 、熱伝導率 κ 及びゼーベック係数 α から性能指数 Z を算出した。その結果を下記表1乃至表20に示す。表1、表3、表5、表7、表9、表11、表13、表15、表17及び表19は、各熱電材料の組成を示し、表2、表4、表6、表8、表10、表12、表14、表16、表18及び表20は、比抵抗 ρ 、熱伝導率 κ 、ゼーベック係数 α 及び性能指数 Z の値を示す。また、表1乃至表4は、固化成形体に側面プレスを行った場合のものを示し、表5乃至表8は、固化成形体にすえ込み鍛造を行った場合のものを示し、表9乃至表12は、固化成形体にシース圧延を行った場合のものを示し、表13乃至表16は、固化成形体にダイレクト圧延を行った場合のものを示し、表17乃至表20は、固化成形体に熱間静水圧加圧を行った場合のものを示す。

【0046】実施例No. 1乃至7では、各組成に調合したインゴットから液体急冷法により薄片又は粉末を作製し、水素雰囲気中で400℃、10時間の還元処理を施し、その後箔を積層して箔の厚さ方向（C面に平行な方向）を押圧方向としてホットプレスを行うことにより、固化成形体を作製した。更に、固化成形体を90°回転させ、1方向から圧力を印加することにより、側面プレスを行った。ホットプレスでは、超硬ダイスを使用し、雰囲気はAr雰囲気とした。また、固化成形体の形状は各辺の長さが50mmの立方体とし、1.0 (t/cm²) の圧力を300℃で30分間印加し続けた。また、側面プレスでは、P型熱電材料（実施例No. 1乃至4）において0.5 (t/cm²) の圧力を400℃で1時間印加し続け、N型熱電材料（実施例No. 5乃至7）において0.5 (t/cm²) の圧力を450℃で1時間印加し続けた。

【0047】実施例No. 8乃至13では、各組成に調合したインゴットから液体急冷法により薄片又は粉末を作製し、水素雰囲気中で400℃、10時間の還元処理を施し、その後箔を積層して箔の厚さ方向（C面に平行な方向）を押圧方向としてホットプレスを行うことにより、固化成形体を作製した。更に、固化成形体を90°

回転させてすえ込み鍛造を行った。ホットプレスでは、超硬ダイスを使用し、雰囲気はAr雰囲気とした。また、固化成形体の形状は各辺の長さが50mmの立方体とし、1.0 (t/cm²) の圧力を350℃で30分間印加し続けた。また、すえ込み鍛造では、0.8 (t/cm²) の圧力を400℃で5時間印加し続けた。

【0048】実施例No. 14乃至19では、各組成に調合したインゴットから液体急冷法により薄片又は粉末を作製し、Ar雰囲気中で400℃、10時間のアニール処理を施し、その後箔を積層して箔の厚さ方向（C面に平行な方向）を押圧方向としてホットプレスを行うことにより、固化成形体を作製した。更に、固化成形体をアルミニウム製の容器（シース）に真空封入してシース圧延を行った。ホットプレスでは、超硬ダイスを使用し、雰囲気はAr雰囲気とした。また、固化成形体の形状は各辺の長さが50mmの立方体とし、P型熱電材料（実施例No. 14乃至16）において0.5 (t/cm²) の圧力を350℃で1時間印加し続け、N型熱電材料（実施例No. 17乃至19）において0.5 (t/cm²) の圧力を400℃で1時間印加し続けた。また、シース圧延では固化成形体を半分に切断してその形状を2辺の長さが50mm、他の1辺の長さが25mmの直方体とし、これを、圧延温度：450℃、ロール径：400mm、圧延速度：2m/秒、圧下率：20%の条件で圧延した。

【0049】実施例No. 20乃至25では、各組成に調合したインゴットから液体急冷法により薄片又は粉末を作製し、Ar雰囲気中で400℃、10時間のアニール処理を施し、その後箔を積層して箔の厚さ方向（C面に平行な方向）を押圧方向としてホットプレスを行うことにより、固化成形体を作製した。更に、固化成形体をアルミニウム箔で包装し、チャンバ内を真空引きした後、チャンバ内をAr雰囲気としてダイレクト圧延を行った。ホットプレスでは、超硬ダイスを使用し、雰囲気はAr雰囲気とした。また、固化成形体の形状は各辺の長さが50mmの立方体とし、P型熱電材料（実施例No. 20乃至22）において0.5 (t/cm²) の圧力を350℃で1時間印加し続け、N型熱電材料（実施例No. 23乃至25）において0.5 (t/cm²) の圧力を400℃で1.5時間印加し続けた。また、ダイレクト圧延では固化成形体を半分に切断してその形状を2辺の長さが50mm、他の1辺の長さが25mmの直方体とし、これを、圧延温度：480℃、ロール径：400mm、圧延速度：5m/秒、圧下率：30%の条件で圧延した。

【0050】実施例No. 26乃至31では、各組成に調合したインゴットから液体急冷法により薄片又は粉末を作製し、Ar雰囲気中で400℃、8時間のアニール処理を施し、その後箔を積層して箔の厚さ方向（C面に平行な方向）を押圧方向としてホットプレスを行うこと

11

により、固化成形体を作製した。更に、固化成形体をアルミニウム製の容器（シース）に真空封入して熱間静水圧加圧を行った。ホットプレスでは、超硬ダイスを使用し、雰囲気はAr雰囲気とした。また、固化成形体の形状は各辺の長さが50mmの立方体とし、0.5 (t/

12

cm²)の圧力を280℃で1時間印加し続けた。また、熱間静水圧加圧では、Ar雰囲気で1 (t/cm²)の圧力を400℃で5時間印加し続けた。

【0051】

【表1】

実施例No.	組成 (P型)
1	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$
2	Bi_2Te_3
3	$\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_3$
4	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 + 2\text{質量}\% \text{Te}$

【0052】

【表2】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+側面プレス後			
	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m·K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m·K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
1	200	1.09	0.87	4.22	200	1.18	0.8	4.24
2	180	1.1	0.7	4.21	181	1.16	0.67	4.22
3	218	1.03	1.09	4.23	215	1.08	1.01	4.24
4	198	1.08	0.86	4.22	199	1.16	0.81	4.21

【0053】

【表3】

実施例No.	組成 (N型)
5	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.1\text{質量}\% \text{SbI}_3$
6	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$
7	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

【0054】

【表4】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+側面プレス後			
	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m·K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m·K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
5	-199	0.96	0.95	4.38	-198	0.99	0.91	4.35
6	-193	1.02	0.86	4.25	-195	1.1	0.81	4.27
7	-201	0.97	0.99	4.21	-200	1.04	0.91	4.23

【0055】

【表5】

実施例No.	組成 (P型)
8	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$
9	$\text{Bi}_{0.43}\text{Sb}_{1.57}\text{Te}_3$
10	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 + 2\text{質量}\% \text{Te}$

【0056】

50 【表6】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+すえ込み鍛造後			
	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
8	200	1.09	0.87	4.22	202	1.19	0.81	4.23
9	211	1.05	0.99	4.28	210	1.12	0.93	4.23
10	195	1.1	0.82	4.22	196	1.16	0.78	4.25

【0057】

【表7】

実施例No.	組成 (N型)
11	$Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15} + 0.08$ 質量% SbI_3
12	$Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.6}Se_{0.4}$
13	$Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.7}Se_{0.3}$

【0058】

【表8】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+すえ込み鍛造後			
	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
11	-216	0.99	1.11	4.25	-217	1.07	1.03	4.27
12	-193	1.02	0.86	4.25	-195	1.11	0.81	4.23
13	-201	0.97	0.99	4.21	-201	1.04	0.92	4.22

【0059】

【表9】

実施例No.	組成 (P型)
14	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$
15	$Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_3$
16	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_2 + 1$ 質量% Te

【0060】

【表10】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+シース圧延後			
	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
14	200	1.09	0.87	4.22	200	1.17	0.81	4.22
15	218	1.02	1.1	4.24	219	1.11	1.02	4.24
16	197	1.12	0.82	4.23	196	1.19	0.76	4.25

【0061】

【表11】

実施例No.	組成 (N型)
17	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.06\text{質量}\%\text{HgCl}_2$
18	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.4}$
19	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

【0062】

【表12】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+シース圧延後			
	α ($\mu \cdot \text{V}$ /K)	κ ($\text{W}/\text{m} \cdot$ K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{m}$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot \text{V}$ /K)	κ ($\text{W}/\text{m} \cdot$ K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{m}$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
17	-220	0.98	1.15	4.29	-221	1.13	1.02	4.24
18	-193	1.02	0.86	4.25	-194	1.09	0.81	4.26
19	-201	0.97	0.99	4.21	-200	1.04	0.91	4.23

【0063】

【表13】

実施例No.	組成 (P型)
20	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$
21	$\text{Bi}_{0.47}\text{Sb}_{1.53}\text{Te}_3$
22	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 + 2\text{質量}\%\text{Te}$

【0064】

【表14】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+ダイレクト圧延後			
	α ($\mu \cdot \text{V}$ /K)	κ ($\text{W}/\text{m} \cdot$ K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{m}$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot \text{V}$ /K)	κ ($\text{W}/\text{m} \cdot$ K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{m}$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
20	200	1.09	0.87	4.22	200	1.17	0.81	4.22
21	221	1.04	1.1	4.27	222	1.15	1.01	4.24
22	199	1.07	0.87	4.25	201	1.17	0.81	4.26

【0065】

【表15】

実施例No.	組成 (N型)
23	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.12\text{質量}\%\text{AgI}$
24	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.4}$
25	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

【0066】

【表16】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+ダイレクト圧延後			
	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
23	-205	0.99	1.01	4.2	-204	1.07	0.92	4.23
24	-193	1.02	0.86	4.25	-195	1.13	0.79	4.23
25	-201	0.97	0.99	4.21	-199	1.03	0.91	4.24

【0067】

【表17】

実施例No.	組成 (P型)
26	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$
27	$Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_3$
28	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3 + 2\text{質量}\%Te$

【0068】

【表18】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+熱間静水圧加圧後			
	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
26	200	1.09	0.87	4.22	199	1.12	0.83	4.26
27	218	1.02	1.1	4.24	218	1.05	1.07	4.23
28	199	1.07	0.87	4.25	200	1.11	0.85	4.24

【0069】

【表19】

実施例No.	組成 (N型)
29	$Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.85}Se_{0.15} + 0.08\text{質量}\%AgI$
30	$Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.6}Se_{0.4}$
31	$Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.7}Se_{0.3}$

【0070】

【表20】

実施例 No.	1次固化成形後				1次固化成形+熱間静水圧加圧後			
	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)	α ($\mu \cdot V$ /K)	κ (W/m \cdot K)	ρ ($\times 10^{-5}$ $\Omega \cdot m$)	Z ($\times 10^{-3}$ 1/K)
29	-214	0.98	1.1	4.25	-213	1.04	1.03	4.24
30	-193	1.02	0.86	4.25	-195	1.09	0.82	4.25
31	-201	0.97	0.99	4.21	-203	1.1	0.88	4.26

【0071】これらの結果に示すように、各実施例において、固化成形体に側面プレス、すえ込み鍛造、シース圧延、ダイレクト圧延又は熱間静水圧加圧を施すことにより、高い性能指数 (Z) を維持したまま比抵抗 (ρ)

が低下した。即ち、これらの処理により高温での使用に好適な熱電材料が得られた。

【0072】また、本願発明者がこれらの処理を行った後、更に熱電材料に真空中又はAr雰囲気中で熱処理を

行うことにより、各試料の物性及び強度のばらつきが抑制されることも確認された。

【0073】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、液体急冷法により作製した箔の表面に存在するチル晶が、その後の還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で熱処理により消失するため、箔の厚さ方向に延びる結晶粒の配向性をより一層向上させることができる。従って、その後の固化成形の工程及び加圧等の工程により、配向性が極めて高く、固化成形の押圧方向における比抵抗が著しく低減された熱電材料を得ることができる。即ち、高温での使用においても、高い性能指数を維持することができる。また、熱処理により、箔の表面近傍にTe原子及びSe原子が偏析し、その後の固化成形の際に箔間で拡散しやすくなるため、焼結性及び機械的強度を向上させることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例に係る熱電材料の製造方法を示すフローチャートである。

【図2】 本発明の実施例におけるインゴットの作製方法を示す図である。

【図3】 液体急冷法により熱電材料の粉末を製造する方法を示す。

【図4】 急冷薄片における結晶粒の成長方向を示す模式図である。

【図5】 押圧方向とC面との関係を示す模式図である。

【図6】 (a)は熱処理前の急冷薄片14の組織を示す断面図、(b)は熱処理後の急冷薄片14の組織を示す断面図である。

す断面図である。

【図7】 ホットプレスによる固化成形方法を示す図である。

【図8】 側面プレスの方法を示す模式図である。

【図9】 すえ込み鍛造の方法を示す模式図である。

【図10】 圧延加工の一例としてシース圧延の方法を示す模式図である。

【図11】 圧延加工の他の一例としてダイレクト圧延の方法を示す模式図である。

【図12】 熱間静水圧加圧の方法を示す模式図である。

【図13】 従来の一方向凝固材の作製方法を工程順に示す模式図である。

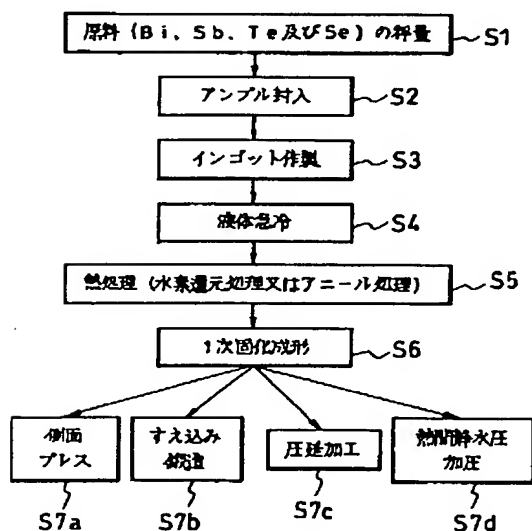
【図14】 固化成形される熱電材料の結晶粒とホットプレス方向を示す模式図である。

【図15】 熱電材料の結晶構造を示す図である。

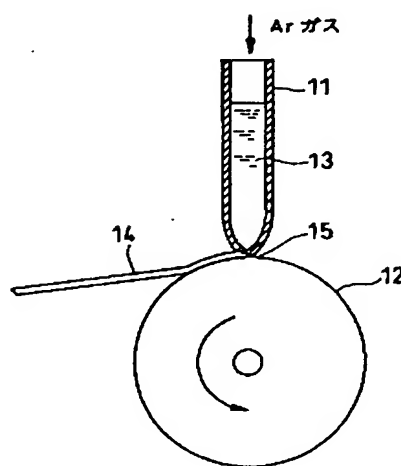
【符号の説明】

1；熱電材料、 2；結晶粒、 11；石英ノズル、 12；銅製ロール、 13；溶湯、 14；急冷薄片、 15；頂部、 30；冷却ロール、 31；急冷薄片、 32、33；結晶構造、 41；原料、 42；アンプル、 43；管状炉、 44；スタンド、 51；結晶粒、 52；チル晶、 61；固化成形体、 62；平金敷、 63；ケース、 64；炉、 65；ヒータ、 66；圧延ロール、 67；アルミニウム箔、 68；真空チャンバ、 69；ヒータ、 70；包装体、 71；ケース、 72；ヒータ、 73；圧力容器、 74；バルブ、 75；配管

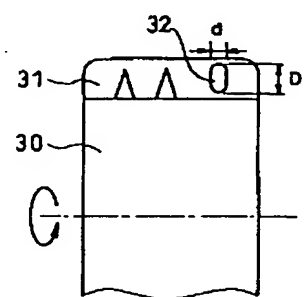
【図1】



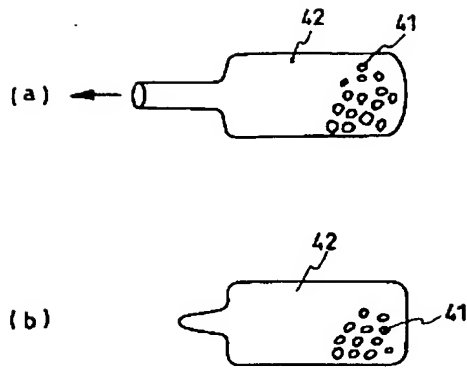
【図3】



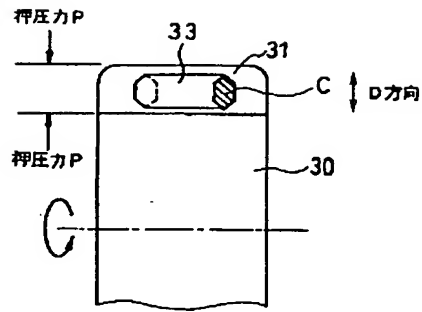
【図4】



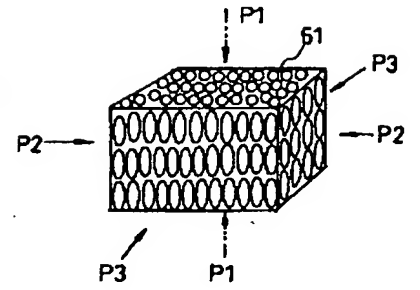
【図 2】



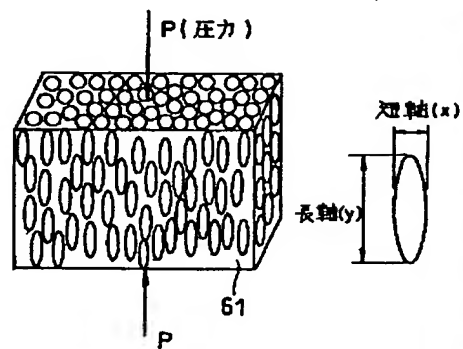
【図 5】



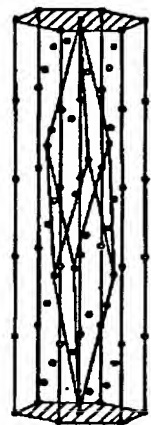
【図 8】



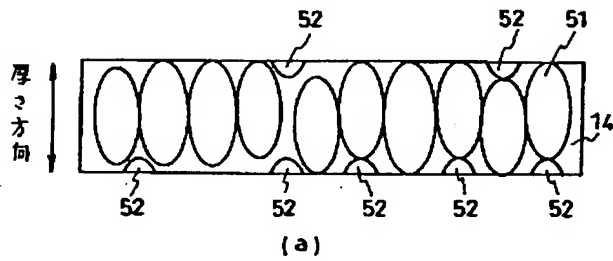
【図 7】



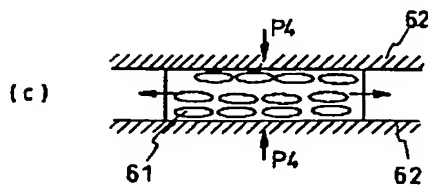
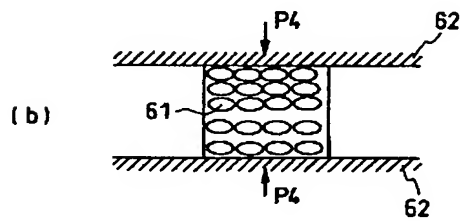
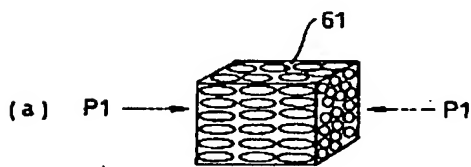
【図 15】



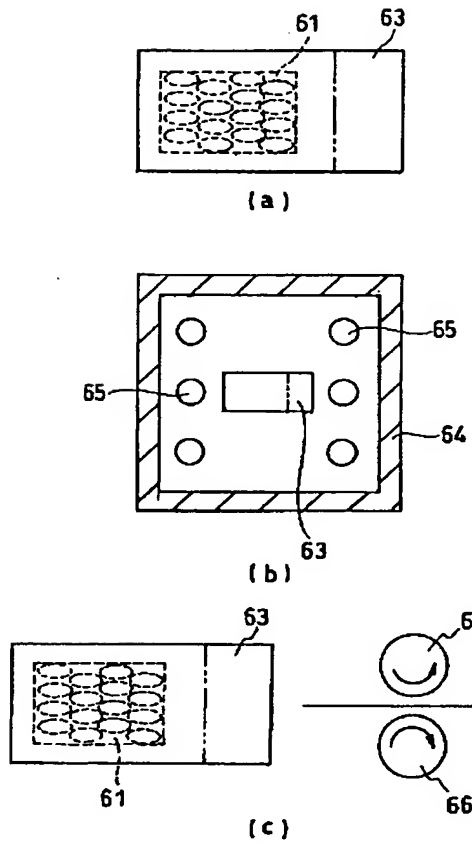
【図 6】



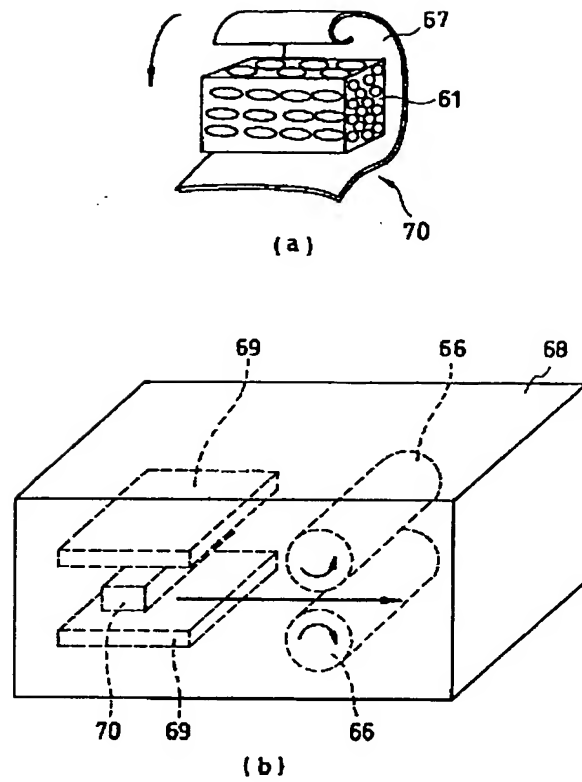
【図 9】



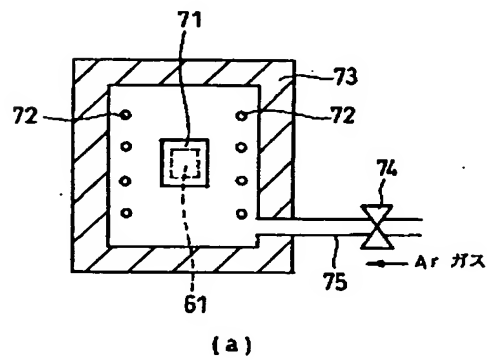
【図 10】



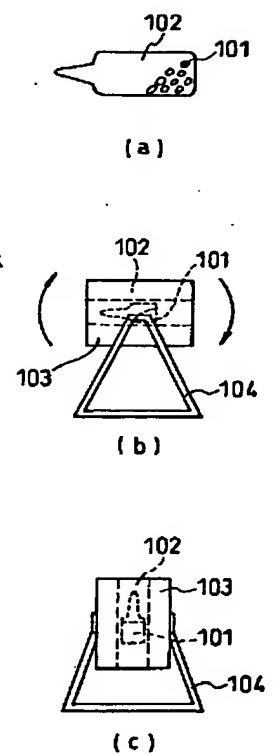
【図 11】



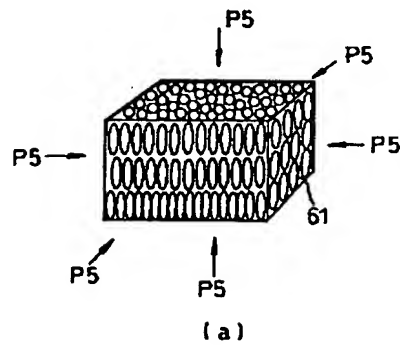
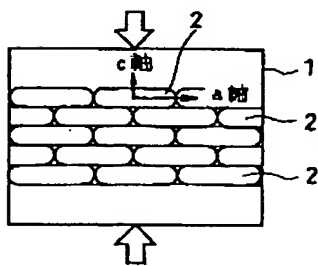
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 2 2 F 9/08

B 2 2 F 9/08

C

H 0 1 L 35/16

H 0 1 L 35/16

(72) 発明者 林 高廣

静岡県浜松市中沢町10番 1 号 ヤマハ株式
会社内

(72) 発明者 鈴木 順也

静岡県浜松市中沢町10番 1 号 ヤマハ株式
会社内

Fターム (参考) 4K017 AA04 BB03 CA03 DA01 EC02

FA21

4K018 AA40 BA20 BB01 BC01 EA02

EA13 EA44 EA52 FA01 KA32